

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : **08-249923**
(43) Date of publication of application : **27.09.1996**

(51) Int.CI. H01B 1/06
G02F 1/15
H01M 8/02

(21) Application number : **07-047432** (71) Applicant : **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**
(22) Date of filing : **07.03.1995** (72) Inventor : **TAKADA KAZUNORI
KONDO SHIGEO
MINAMI TSUTOMU
TATSUMISUNA MASAHIRO
TAKEUCHI YASUMASA**

(54) PROTON CONDUCTIVE MATERIAL AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a proton conductive material with excellent proton conductivity and processibility by producing the proton conductive material from a compound mainly consisting of a silicon oxide and Br ϕ nsted acid and a thermoplastic elastomer.

CONSTITUTION: A proton conductive material consists of a compound mainly consisting of silicon oxide and Br ϕ nsted acid and a thermoplastic elastomer. Further, as the Br ϕ nsted acid, phosphoric acid or its derivatives are used. Or, as the Br ϕ nsted acid, perchloric acid or its derivatives are used. Moreover, as the compound mainly consisting of silicon oxide and Br ϕ nsted acid, a compound produced by sol-gel method is used. These proton conductive materials are used for an electrochemical element.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **23.08.2001**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-249923

(43)公開日 平成8年(1996)9月27日

(51)Int.Cl. ⁶	統別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
H 01 B 1/06			H 01 B 1/06	A
G 02 F 1/15			G 02 F 1/15	
H 01 M 8/02			H 01 M 8/02	M

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全7頁)

(21)出願番号	特願平7-47432	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成7年(1995)3月7日	(71)出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
		(72)発明者	高田 和典 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	近藤 繁雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 東島 陸治 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プロトン伝導体およびプロトン伝導体を用いた電気化学素子

(57)【要約】

【目的】 プロトン伝導性に優れ、乾燥雰囲気下でもプロトン伝導性の低下がなく、加工性に優れたプロトン伝導体を得る。

【構成】 酸化ケイ素とブレーンステス酸を主体とする化合物、および熱可塑性エラストマーによるプロトン伝導体。

(2)

特開平8-249923

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化ケイ素とブレーンステズ酸を主体とする化合物、および熱可塑性エラストマーによりなることを特徴とするプロトン伝導体。

【請求項2】 ブレーンステズ酸がリン酸あるいはその誘導体である請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項3】 ブレーンステズ酸が過塩素酸あるいはその誘導体である請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項4】 酸化ケイ素とブレーンステズ酸を主体とする化合物が、ゾルゲル法により合成されたものである請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のプロトン伝導体を用いた電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

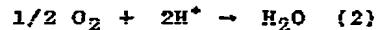
【産業上の利用分野】 本発明は、プロトンを伝導イオン種とするプロトン伝導体、およびプロトン伝導体を用いた燃料電池などの電気化学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 固体中でイオンが移動する物質は、電池をはじめとする電気化学素子を構成する材料として精力的に研究されており、現在し¹⁺、A²⁺、Cu⁺、H⁺、F⁻など様々な伝導イオン種のイオン伝導体が見いだされている。中でもプロトン(H⁺)を伝導イオン種とするものは、下記に示すように燃料電池、エレクトロクロミック表示素子など様々な電気化学素子への応用が期待されている。水素を燃料とした燃料電池では、以下の式(1)の反応が生じる。この反応により生成したプロトンは、電解質中を移動し、空気極で式(2)の反応により消費される。すなわち、プロトン伝導体を電解質として用いることにより、水素を燃料とする燃料電池を構成することができるところになる。

【0003】

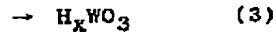
【化1】



【0004】 現在では、プロトン伝導体としてイオン交換膜を用いた高分子固体電解質型燃料電池の開発が盛んに行われており、据置用電源、電気自動車用の電源などへの応用が期待されている。酸化タンクステン、酸化モリブデンなどの遷移金属酸化物は、結晶格子中のイオンサイトへのプロトンの出入りにより色の変化が生じる。例えば、酸化タンクステンは、淡黄色であるが、式(3)で表される電気化学反応により、結晶格子中にプロトンが挿入されることで青色を呈する。この反応が可逆的に生じるため、遷移金属酸化物は、表示素子(エレクトロクロミック表示素子)あるいは調光ガラスの材料となるが、その際には電解質としてプロトン導電性のものを用いることが必要である。

【0005】

【化2】



【0006】 以上のように、プロトン伝導体を電解質として用いることで様々な電気化学素子を構成することができます。このような電気化学素子を構成するために用いられるプロトン伝導体は、室温付近で高いプロトン伝導性を示すことが必要である。このようなプロトン伝導体としては、ウラニルリン酸水和物やモリブドリン酸水和物などの無機物、あるいはフッ化ビニル系高分子にパーカルオロスルファン酸を含む側鎖のついた高分子イオン交換膜などの有機物が知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上記の無機プロトン伝導体は、結晶水中のプロトンが伝導に寄与しているため、高温下では結晶水が脱離し、プロトン伝導性が低下する課題があった。プロトン伝導体を応用して得られる電気化学素子として、燃料電池は、据置用、電気自動車用などの比較的大電流を発生するための電源としての用途が有望視されており、そのためには大面積の固体電解質層を構成する必要がある。また、エレクトロクロミック表示素子の利点の一つは、視野角の広さである。エレクトロクロミック表示素子は、液晶表示板のように偏光板を用いないため、広い角度から認識することができる。この特性より、エレクトロクロミック素子は、液晶表示素子などの他の表示素子に比べて、大面積の表示を行う際に有効である。このような用途に使用するためにも、電解質層の大面積化は不可欠な技術となっている。

【0008】 無機質の物質を薄膜状に形成する方法としては、蒸着法、キャスト法などが挙げられる。しかしながら、蒸着法による薄膜形成は、コストが高いものとなる上に大面積の薄膜を得ることが困難である。キャスト法は、プロトン伝導体を含むゾルを基板上にキャストし、ゲル化することで大面積のプロトン伝導性薄膜を得る方法である。しかし、このような方法で得られる薄膜には、溶媒が蒸発する際に形成される細孔が存在する。その結果、例えばプロトン伝導体を燃料電池へ応用する

40 際には、燃料電池の活性物質が水素ならびに酸素の気体であるため、これらの気体がプロトン伝導体ゲルの細孔を通過してしまい、発電効率が低下する問題がある。

【0009】 このような課題を解決し、大面積の電解質層を作製する一つの方法として、固体電解質粉末に熱可塑性樹脂を加えて複合化する方法が提案されている。しかしながら、先に述べた結晶水によりプロトン伝導が生じる化合物を熱可塑性樹脂と複合化した場合には、結晶水間でのプロトンのホッピング運動が熱可塑性樹脂により阻害されるため、プロトン伝導性が低下する課題があった。イオン交換膜は、比較的容易に加工性に優れた大

(3) 特開平8-249923

4

面積の膜が得られる利点があるが、現在のところ高価なものであり、さらに低コストのプロトン伝導体の開発が望まれていた。また、イオン交換樹脂は、含水率が高い状態（数十%）でのみ高いイオン導電性を示すため、乾燥するとプロトン伝導性が低下するという課題も有していた。本発明は、以上の課題を解決し、プロトン伝導性に優れ、乾燥雰囲気下でもプロトン伝導性の低下のないプロトン伝導体を提供することを目的とするものである。また、本発明は、そのようなプロトン伝導体を用いた電気化学素子を提供する。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のプロトン伝導体は、酸化ケイ素とブレーンステズ酸を主体とする化合物、および熱可塑性エラストマーによるものである。さらに、ブレーンステズ酸としては、リン酸あるいはその誘導体を用いる。また、ブレーンステズ酸として、過塩素酸あるいはその誘導体を用いる。また、酸化ケイ素とブレーンステズ酸を主体とする化合物として、ゾルゲル法により合成されたものを用いる。本発明の電気化学素子は、上記のプロトン伝導体を用いる。

【0011】

【作用】酸化ケイ素は、その表面末端基として-OH基をもち、この-OH基のプロトンがイオン伝導に寄与する。この酸化ケイ素に、さらにブレーンステズ酸を加えることにより、ブレーンステズ酸が酸化ケイ素へのプロトンのドナーとして作用する。その結果、可動イオンの濃度が高いものとなり、高いプロトン伝導性を示す。さらに、このようなプロトン伝導体表面に熱可塑性エラストマーを介在させることにより、-OH基と熱可塑性エラストマーとの間に相互作用が生じ、その界面に良プロトン伝導層が形成される。この結果、高いイオン伝導性を保ったまま、可燃性を有し加工性に富むプロトン伝導体を得ることができる。

【0012】これまでに知られている酸化ケイ素を用いたプロトン伝導体としては、硫酸を表面に担持したシリカゲルが挙げられる。一方、本発明により得られるプロトン伝導体においては、ブレーンステズ酸の濃度により-OH基による赤外線吸収スペクトルの位置に変化がみられる。このことより、本発明によるプロトン伝導体は、単に酸を表面に担持しただけのものではなく、酸化ケイ素とブレーンステズ酸が化合物を形成したものであることがわかる。また、結晶水によりプロトン伝導が生じる物質を用いた場合には、乾燥雰囲気下では結晶水を失うことにより、プロトン伝導性が低下する。それに対して、本発明によるプロトン伝導体においては、プロトン伝導は酸化ケイ素表面に結合した-OH基を中心に起こっている。このように化学結合した-OH基は、乾燥雰囲気下でも脱離にくいため、プロトン伝導性の低下はほとんど生じない。

【0013】また、リン酸あるいはその誘導体は、3 節

のブレーンステズ酸であり、この酸を用いてプロトン伝導体を合成した場合には、プロトン濃度が高いものとなり、高いイオン伝導性を示すプロトン伝導体が得られる。このことから、ブレーンステズ酸としては、リン酸あるいはその誘導体が特に好ましく用いられる。また、過塩素酸は、プロトンドナーとしての作用が強いため、酸化ケイ素に対するドーパントとしてこのブレーンステズ酸を用いた場合、合成されたプロトン伝導体のプロトン伝導性が高いものとなる。のことより、ブレーンステズ酸としては過塩素酸が特に好ましく用いられる。

【0014】酸化ケイ素に結合した-OH基のはほとんどは、酸化ケイ素表面に存在する。ゾルゲル法により合成された酸化ケイ素とブレーンステズ酸とを主体とする化合物は、高表面積のものとなり、-OH基の密度が高いものとなり、その結果、プロトン伝導性が優れたものとなる。このことから、プロトン伝導体の合成法としては、ゾルゲル法が好ましく用いられる。また、このようにして得られたプロトン伝導体は、比較的容易に大面積の薄膜状に形成することができるため、電気化学素子用の電解質として好ましく用いられる。

【0015】

【実施例】以下、本発明について実施例を用いて詳細に説明する。

【実施例1】本実施例においては、酸化ケイ素とブレーンステズ酸を主体とする化合物としてリン酸をドープしたシリカゲルを、また熱可塑性エラストマーとしてスチレン-ブタジエン-スチレン共重合体の水添物スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン共重合体（以下、SEBSで表す）をそれぞれ用いて、プロトン伝導体を作製した実施例について説明する。まず、リン酸をドープしたシリカゲルを以下の方法により合成した。シリカゲルを合成するための出発物質としては、テトラエトキシシラン（以下、TEOSで表す）を用い、エタノール中で希釈した。この時、TEOSとエタノールの混合比はモル比で1：4となるようにした。この溶液に、さらにTEOSに対してモル比で8の純水、TEOSに対してHClがモル比で0.01となる量の3.6wt%塩酸水溶液、およびTEOSに対してモル比で0.01のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを加え、5分間攪拌した。その後、8.5wt%リン酸水溶液をTEOS:H₂O=1：0.5となるよう加え、密閉容器中で3時間攪拌した。次いで、5時間放置してゲル化した後、60°Cで2時間減圧乾燥した。こうしてリン酸をドープしたシリカゲルを得た。以上のようにして得たリン酸をドープしたシリカゲルを粉砕し、SEBSを溶解したトルエン中で攪拌した。ただし、シリカゲルとSEBSの比が重量比で20：1となるようにした。最後に、攪拌しつつトルエンを揮発させ、プロトン伝導体を得た。

【0016】このようにして得たプロトン伝導体のイオン導電率を以下の方針で測定した。プロトン伝導体20

(4)

特開平8-249923

5

0mgを直径10mmの円盤状ペレットに加圧成形し、その両面に金箔を圧接して電気伝導度測定用の電極を形成した。このようにして構成した電気化学セルを用い、交流インピーダンス法により、室温においてこのプロトン伝導体の電気伝導度を測定した。その結果、イオン導電率は $2.9 \times 10^{-3} S/cm$ の値を示した。また、このプロトン伝導体を、乾燥剤として五酸化ニリンを入れたデシケーター中に7日間保存し、その後電気伝導度を測定したところ、伝導度の低下はほとんど観測されなかった。以上のように本発明によると、高いイオン導電性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体が得られることがわかった。

【0017】[実施例2] 本実施例においては、ブレンステズ酸として、実施例1で用いたリン酸に代えて過塩素酸を用いてプロトン伝導体を合成した例について説明する。実施例1と同様に、TEOSをエタノールで希釈したものに純水、塩酸を加え、さらに過塩素酸を加えた。この時、TEOSとエタノール、純水、塩酸の量は、モル比で1:8:4:0.05となるようにした。この溶液に、生成すると考えられる過塩素酸をドープしたシリカゲルの重量に対し20%の重量となるように過塩素酸を加え、室温で3時間攪拌の後、5時間放置してゲル化し、最後に60°Cで2時間減圧乾燥して、過塩素酸をドープしたシリカゲルを得た。このようにして得た過塩素酸をドープしたシリカゲルに、SEBSとシリカゲルの重量比が1:50となるようにSEBSのトルエン溶液を加え、攪拌しつつトルエンを揮発させ、プロトン伝導体を得た。このようにして得たプロトン伝導体のイオン導電率を実施例1と同様の方法で測定した。その結果、イオン導電率は $3.2 \times 10^{-3} S/cm$ の値を示した。また、乾燥雰囲気下で保存した場合も導電率の低下は観測されなかった。以上のように本発明によると、高いイオン導電性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体が得られることがわかった。

【0018】[実施例3] 本実施例においては、ブレンステズ酸として、実施例1で用いたリン酸に代えてリン酸試験体の一つであるリンタンクスチタン酸(H₂PW₂₁O₃₉·29H₂O)を用いてプロトン伝導体を合成した例について説明する。リンタンクスチタン酸をドープしたシリカゲルは、過塩素酸に代えてリンタンクスチタン酸を用いた以外は実施例2と同様の方法で合成した。ただし、TEOSとエタノール、純水、塩酸の混合溶液にリンタンクスチタン酸を加える際には、生成すると考えられるリンモリブデン酸をドープしたシリカゲルの重量に対し、リンタンクスチタン酸の重量が45%なるように加えた。このようにして得たリンタンクスチタン酸をドープしたシリカゲルに、SEBSとシリカゲルの重量比が1:70となるようにSEBSのトルエン溶液を加え、攪拌しつつトルエンを揮発させ、プロトン伝導体を得た。このようにして得たプロトン伝導体のイオン導電率を実施例1と同様の

方法で測定した。その結果、イオン導電率は $2.1 \times 10^{-3} S/cm$ の値を示した。このように、本発明によると、高いイオン導電性を示すプロトン伝導体が得られることがわかった。

【0019】[実施例4] 本実施例においては、ブレンステズ酸として、実施例1で用いたリン酸に代えてリン酸試験体の一つであるリンモリブデン酸(H₂PMo₁₀O₃₉·29H₂O)を用いた以外は、実施例3と同様の方法でプロトン伝導体を合成した。合成したプロトン伝導体のイオン導電率を実施例1と同様の方法で測定した結果、イオン導電率は $1.8 \times 10^{-3} S/cm$ の値を示した。このように、本発明によると、高いイオン導電性を示すプロトン伝導体が得られることがわかった。

【0020】[実施例5] 本実施例においては、酸化ケイ素を生成する原材料として、実施例1で用いたTEOSに代えてシリコンイソプロポキシドを用いた以外は、実施例3と同様の方法でプロトン伝導体を合成した。得られたプロトン伝導体のイオン導電率を実施例1と同様の方法で測定した結果、イオン導電率は $1.5 \times 10^{-3} S/cm$ の値を示した。また、乾燥雰囲気下で保存した場合も導電率の低下は観測されなかった。以上のように本発明によると、高いイオン導電性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体が得られることがわかった。

【0021】[実施例6] 本実施例においては、熱可塑性エラストマーであるSEBSの量を変化させた以外は実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を得た。リン酸をドープしたシリカゲルは実施例1と同様の方法で合成した。このシリカゲルにSEBSとシリカゲルの重量比が1:50となるようにSEBSのトルエン溶液を加え、攪拌しつつトルエンを揮発させ、プロトン伝導体を得た。このようにして得たプロトン伝導体のイオン導電率を実施例1と同様の方法で測定した。その結果、イオン導電率は $4.7 \times 10^{-3} S/cm$ の値を示した。また、乾燥雰囲気下で保存した場合も導電率の低下は観測されなかった。以上のように本発明によると、高いイオン導電性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体が得られることがわかった。

【0022】[実施例7] 本実施例においては、熱可塑性エラストマーとして、実施例1で用いたSEBSに代えて水添スチレン-ブタジエン共重合体(日本合成ゴム株式会社製、DYNARON 0900P)を用いた以外は実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を得た。このようにして得たプロトン伝導体のイオン導電率を実施例1と同様の方法で測定した結果、イオン導電率は $3.2 \times 10^{-3} S/cm$ の値を示した。また、乾燥雰囲気下で保存した場合も導電率の低下は観測されなかった。以上のように本発明によると、高いイオン導電性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体が得られることがわかった。

(5)

特開平8-249923

7

【0023】[実施例8]本実施例においては、熱可塑性エラストマーとして、実施例1で用いたSEBSに代えてスチレンー β タジエンブロック共重合体(日本合成ゴム株式会社製、TR2000)を用いた以外は実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を得た。このようにして得たプロトン伝導体のイオン導電率を実施例1と同様の方法で測定した結果、イオン導電率は $2.5 \times 10^{-3} S/cm$ の値を示した。また、乾燥雰囲気下で保存した場合も導電率の低下は観測されなかった。以上のように本発明によると、高いイオン導電性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体が得られることがわかった。

【0024】[実施例9]本実施例では、実施例1で得たプロトン伝導体を用い、エレクトロクロミック表示素子を構成した例について説明する。エレクトロクロミック表示素子の表示極4には酸化タンクス滕(WO₃)薄膜を用いた。図1に示すように、透明電極としてITO層2をスパッタ蒸着法により表面に形成したガラス基板1上に、酸化タンクス滕薄膜3を電子ビーム蒸着法により形成した。また、対極8には以下の方法で得たプロトンをドープした酸化タンクス滕(H₂WO₃)薄膜を用いた。まず、上記の表示極と同様にITO電極6を形成したガラス基板5上に酸化タンクス滕薄膜7を形成した。このガラス基板を塩化白金酸(H₂PtCl₆)水溶液中に浸漬し、水素気流中で乾燥させることにより、酸化タンクス滕をタンクス滕プロンズ(H₂WO₃)とした。エレクトロクロミック表示素子の電解質層9は以下の方法で形成した。まず、実施例1で得たリン酸をドープしたシリカゲルにSEBSのトルエン溶液を加えた。さらに、この電解質層は、エレクトロクロミック表示素子の反射板も兼ねるので、白色に着色せらるため、アルミナ粉末をシリカゲルに対して重量比で10%の割合で加えた。この混合物をスラリー状となるまで混練し、ドクターブレード法により、先に得た表示極の表面に50μmの厚さに塗布し電解質層とした。

【0025】このようにして得た電解質層9を表面に形成した表示極4に、先に得た対極8を電解質層を覆うようにかぶせ、さらに減圧下でトルエンを揮発させた。その断面図を図2に示す。さらに、端面を紫外線硬化樹脂10で接着封止し、エレクトロクロミック表示素子を得た。11および12はそれぞれ表示極および対極のリード端子である。このようにして得たエレクトロクロミック表示素子に、対極に対して表示極に-1Vの電圧を2秒間印加して表示極を着色し、その後+1Vの電圧を2秒間印加して消色する作動サイクル試験を行った。その結果、10000サイクル経過後も性能の低下がなく発色・消色を行うことができた。以上のように本発明によるプロトン伝導体を用いることにより、エレクトロクロミック表示素子が得られることがわかった。

【0026】[実施例10]本実施例では、実施例1で

8

得たプロトン伝導体を用い、図3で示した断面をもつ酸水素燃料電池を構成した例について説明する。まず、実施例1で得たリン酸をドープしたシリカゲルにSEBSのトルエン溶液を加えたものをスラリー状となるまで混練し、ポリ4フッ化エチレン板上にドクターブレード法により50μmの厚さに塗布した。さらに、減圧下でトルエンを揮発させた後、ポリ4フッ化エチレン板上より剥がし、燃料電池用の電解質層を得た。ガス拡散電極としては、ガス拡散電極(E-Tech社製、白金担持量0.35mg/cm²)を用いた。このガス拡散電極に上記の電解質層を形成したものと同じシリカゲルを分散させたSEBSのトルエン溶液を噴霧し、減圧下で乾燥させ電極とした。この電極20、21で上記の電解質層22をはさんみ、150°Cの温度でホットプレスすることで燃料電池素子を構成した。

【0027】このようにして得た燃料電池素子を図3で示したように、H₂ガス導入孔23、燃料室24、H₂ガス排出孔25をもつステンレス鋼製ブロック29と、O₂ガス導入孔26、酸素室27、O₂ガス排出孔28をもつステンレス鋼製ブロック30とで挟み、全体を電気絕縁性の樹脂強化プラスチック製の締め付けロッド31、32で締め、試験用の燃料電池とした。なお図3中、33はH₂Oのドライン、34は負極端子、35は正極端子である。電池試験には、燃料極には3気圧に加圧した水素を、また空気極には5気圧に加圧した空気をそれぞれ通じ、出力電流と電池電圧の関係を調べた。その結果得られた電圧-電流曲線を図4に示す。400mA/cm²の電流を流した際も電池電圧は0.7V以上の電圧を維持しており、本実施例により得られた燃料電池が優れた高出力特性を示すことがわかった。以上のように、本発明によるプロトン伝導体を用いることで、優れた特性の燃料電池が得られることがわかった。

【0028】なお、上記の実施例においては、熱可塑性エラストマーとしてスチレンー β タジエンブテンースチレン共重合体、水添スチレンー β タジエン共重合体、スチレンー β タジエンブロック共重合体を用いた例についてのみ説明したが、他の熱可塑性エラストマーを用いた場合も同様の効果が得られることはいうまでもなく、本発明は熱可塑性エラストマーとしてこれら実施例に挙げた熱可塑性エラストマーに限定されるものではない。また、実施例においては、ブレーンステス酸としてリン酸、過塩素酸などを用いたものについてのみ説明したが、その他ホウ酸、ケイ酸あるいはこれらのブレーンステス酸を複数種用いた場合も同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明はブレーンステス酸としてこれら実施例に挙げたブレーンステス酸にのみ限定されるものではない。また、実施例においては、プロトン伝導体を用いた電気化学素子として、エレクトロクロミック表示素子、燃料電池について説明したが、その他pHセンサーなどの実施例では説明しなかった電気化学素子を

(6)

特開平8-249923

9

構成することができることもいうまでもなく、本発明は電気化学素子としてこれら実施例に挙げたものに限定されるものではない。

【0029】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、プロトン伝導性に優れ、かつ乾燥空気下でのプロトン伝導性の低下のないプロトン伝導体が得られる。また、このプロトン伝導体を用いることで、優れた特性の電気化学素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例におけるエレクトロクロミック表示素子の電極を示す横断面図である。

【図2】同実施例におけるエレクトロクロミック表示素子の横断面図である。

【図3】本発明の一実施例における酸水素燃料電池の縦断面図である。

【図4】同酸水素燃料電池の特性を示した電流-電圧曲線である。

【符号の説明】

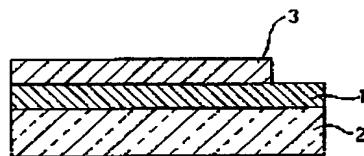
1. 5 ガラス基板

2. 6 透明電極層(ITO層)

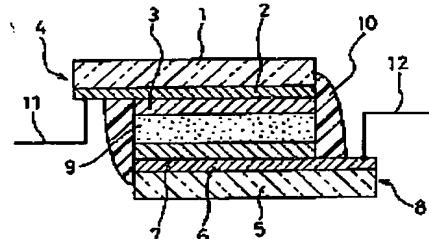
* 3. 7	酸化タンゲステン薄膜
4	表示極
8	対極
9	電解質層
10	封止樹脂
11, 12	リード端子
20	燃料極
21	酸素極
22	電解質層
23	H ₂ ガス導入孔
24	燃料室
25	H ₂ ガス排出孔
26	O ₂ ガス導入孔
27	酸素室
28	O ₂ ガス排出孔
29, 30	ブロック
31, 32	締め付けロッド
33	ドレイン
34	負極端子
20, 35	正極端子

*

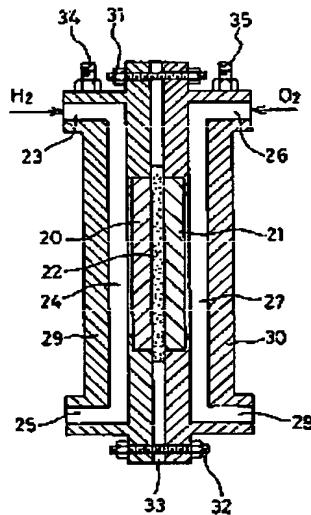
【図1】



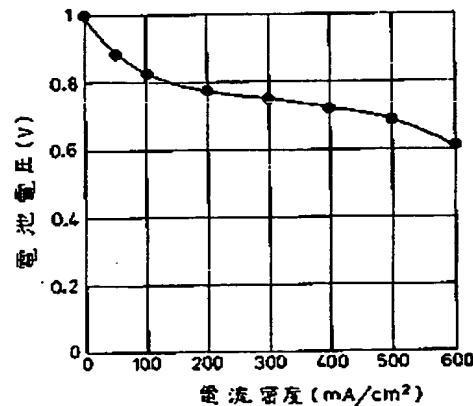
【図2】



【図3】



【図4】



(7)

特開平8-249923

フロントページの続き

(72)発明者 南 努
大阪府狭山市大野台2丁目7番1号
(72)発明者 辰巳砂 昌弘
大阪府堺市丈六445番31

(72)発明者 竹内 実正
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本台
成ゴム株式会社内

特開平8-249923

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成14年1月18日(2002.1.18)

【公開番号】特開平8-249923
 【公開日】平成8年9月27日(1996.9.27)

【年通号数】公開特許公報8-2500
 【出願番号】特願平7-47432
 【国際特許分類第7版】

H01B 1/06
 G02F 1/15
 H01M 8/02

[F I]

H01B	1/06	A
G02F	1/15	
H01M	8/02	M

【手続補正旨】

【提出日】平成13年8月23日(2001.8.23)

【手続補正1】

【補正対象旨類名】明細書
 【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

【実施例】以下、本発明について実施例を用いて詳細に説明する。

【実施例1】

本実施例においては、酸化ケイ素とブレーンステス酸を主体とする化合物としてリン酸をドープしたシリカゲルを、また熱可塑性エラストマーとしてスチレン-エチレン-ブテン-スチレン共重合体(以下、SEBSで表す)をそれぞれ用いて、プロトン伝導体を作製した実施例について説明する。まず、リン酸をドープしたシリカゲルを以下の方法により合成した。シリカゲルを合成するため

の出発物質としては、テトラエトキシシラン(以下、TEOSで表す)を用い、エタノール中で希釈した。この時、TEOSとエタノールの混合比はモル比で1:4となるようにした。この溶液に、さらにTEOSに対してモル比で8の純水、TEOSに対してHClがモル比で0.01となる量の3.6wt%塗酸水溶液、およびTEOSに対してモル比で0.01のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを加え、5分間攪拌した。その後、8.5wt%リン酸水溶液をTEOS:H₃PO₄=1:0.5となるよう加え、密閉容器中で3時間攪拌した。次いで、5時間放置してゲル化した後、60°Cで2時間減圧乾燥した。こうしてリン酸をドープしたシリカゲルを得た。以上のようにして得たリン酸をドープしたシリカゲルを粉碎し、SEBSを溶解したトルエン中で攪拌した。ただし、シリカゲルとSEBSの比が重量比で20:1となるようにした。最後に、攪拌しつつトルエンを揮発させ、プロトン伝導体を得た。